Zur Kenntnis der Bergmannserie des Caesiums.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Johann Wolfgang Goethe-Universität

Frankfurt am Main

Vorgelegt von

WALTER WEINMANN.

aus Frankfurt am Main

1938

P. W. Schröter Druckerei, Frankfurt a/M., Bockenhldstr. 136.

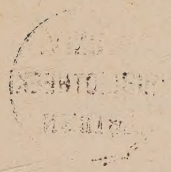
Referenten:

Prof. Dr. K. W. MEISSNER
Prof. Dr. M. SEDDIG

Tag der mündlichen Prüfung:
21. Februar 1938

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN ELTERN!



Zur Kenntnis der Bergmannserie des Caesiums.

Zusammenfassung.

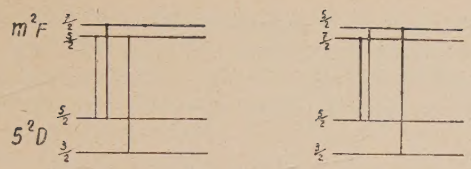
Das im Ultrarot liegende Grundglied der Bergmannserie von Caesium wurde mit einem PEROT-FABRY-Interferometer als vollständiges Dublett gemessen. Die Struktur des zugehörigen 4 F-Terms wurde bestimmt. Wie die übrigen F-Terme ist auch der Grundterm der F-Serie verkehrt. Die Aufspaltung $\Delta\ 4^2F^{5/2,\ 7/2}$ ergibt sich zu 0,176 cm $^{-1}$, die Aufspaltung $\Delta\ 5\ ^2D^{3/2,\ 5/2}$ wurde in guter Uebereinstimmung mit den Messungen Meissners [1]) zu 97,589 cm $^{-1}$ bestimmt.

1. Problemstellung.

Der Nachweis der Duplizität der F-Terme ist bei den Alkalien zuerst bei Caesium gelungen [1]). Wegen der relativ kleinen Aufspaltung der F-Terme (bekannt war z. B. $\Delta\ 5\ F = 0{,}147$ cm $^{-1}$) benötigt man zum Nachweis eine Lichtquelle, die genügend scharfe Spektrallinien erzeugt und außerdem hohe Auflösung, die man beim Fehlen eines großen Gitters am einfachsten durch die Verwendung eines PEROT-FABRY-Interferometers erhält.

Nach der Untersuchung von Meissner (l. c.) sind alle Terme 5 F bis 10 F verkehrt, d. h. es ist jeweils $m^2F^{5/2} > m^2F^{7/2}$ Verkehrte oder regelrechte Termordnung findet im Aussehen der vollständigen Dubletts seinen Ausdruck (Bild 1).

(1) K. W. Meissner, Annalen d. Physik, 65, S 378, 1921.



a Bild 1. b

Ist der 5^2D-Term regelrecht, wie es bei Caesium der Fall ist, so liegt bei regelrechtem ^2F-Term der Satellit des „vollständigen Dubletts" auf der langwelligen Seite der stärksten Komponente (Fall a), bei verkehrtem ^2F-Term liegt er auf der kurzwelligen Seite. (Fall b).

Um einen schnellen Vergleich zwischen den früher üblichen Termbezeichnungen und den jetzt gebräuchlichen zu ermöglichen, seien die jeweils tiefsten kurz gegenübergestellt.

konventionelle Quantenzahlen	wahre Quantenzahlen
1s	6^2S
2p	6^2P
3d	5^2D
4f	4^2F

Zur vollständigen Kenntnis der Struktur aller F-Terme des Caesiums fehlt noch das Studium des Grunddubletts, das im Ultrarot $\lambda > 1\ \mu$ liegt, das bei der früheren Untersuchung von Meissner nicht untersucht werden konnte, da die damals besten Ultrarotplatten (Dicyaninbadeplatten) höchstens bis 9600 AE reichten.

Auf Anregung von Herrn Prof. K. W. Meissner wurden die im folgenden beschriebenen Versuche zum Nachweis der Struktur des 4^2F-Terms durchgeführt.

2. Lichtquellen.

Zur Erzeugung des Spektrums wurden verschiedene Lichtquellen benutzt, zunächst 2 Vakuumröhren für end-on-Beobachtung. Die eine der benutzten Röhren hatte eine

Kapillare von 2 mm Durchmesser und 6 cm Länge, eine größere Röhre eine Kapillare von 5 mm Durchmesser und 25 cm Länge. Die Röhren waren aus Duranglas und so gebaut, daß sie in elektrischen Oefen geheizt werden konnten.

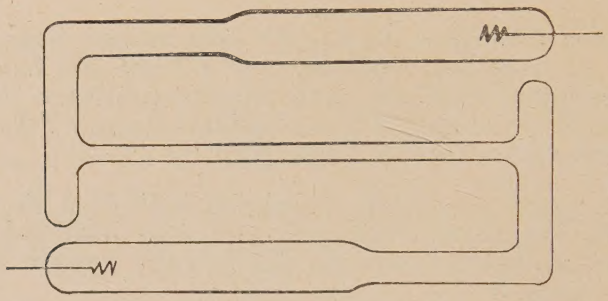


Bild 2.

Die Elektroden waren aus Aluminiumdraht gewickelt; sie wurden durch Entladung solange ausgeheizt, bis sie keinen Wasserstoff mehr abgaben. Das Caesium wurde in die Röhren hineindestilliert, außerdem enthielten die Röhren noch Helium von einigen mm Druck. Die Röhren wurden bis auf 200° C. geheizt und mit 15–25 mA. Wechselstrom betrieben. Mit diesen Röhren waren die schon von Meissner untersuchten vollständigen Dubletts bei 7228/7279 AE und 8015/8078 AE und die beiden Hauptlinien bei 1 μ zu erhalten; dagegen war der Satellit bei 1 μ nicht zu erhalten. Die Hauptlinien der Bergmannserie zeigten Selbstumkehr, was bis jetzt noch nicht beobachtet war. Die Selbstumkehr wurde mit größer werdendem Dampfdruck breiter.

Es wurde auch versucht, mit Oxydelektroden zu arbeiten. Als Elektroden stellte mir die I. G. Griesheim, in dankenswerter Weise, Chromnickelelektroden von 1 cm Durchmesser und dazu Schirme von 1,5 cm Durchmesser zur Verfügung. Die Schirme waren, durch Glas isoliert, so auf den Elektrodenstil aufgesetzt, daß die Elektrode in der

Mitte saß. Der Schirm verhindert eine zu starke Wärmeausstrahlung der Elektroden und bewirkt auch eine Richtung der Entladung. Bei einem Elektrodenabstand von etwa 7 cm flossen bei 120 Volt 3–5 Ampere Wechselstrom. Als Oxyd wurde die in dem Lehrbuch von Müller-Pouillet angegebene Zusammensetzung von 85 % Bariumoxyd, 14 % Strontiumoxyd und 1 % Calciumoxyd benutzt. Diese Röhren waren ebenfalls aus Duranglas, enthielten Helium von einigen Millimetern Druck und wurden in einem elektrischen Ofen geheizt. Das hineindestillierte Caesium verschwand aber immer nach kürzerer Betriebszeit, so daß ich das Spektrum dieser Röhren nicht untersuchen konnte.

Am geeignetsten erwies sich schließlich zur lichtstarken Erzeugung der ultraroten Linien eine Caesiumlampe der Firma Osram, die außer der Caesiumfüllung als Gaszusatz noch Helium von einigen mm Druck besaß. Sie zündet mit 120 Volt und nimmt einen Betriebsstrom von 2,5 Ampere Wechselstrom auf. Der Elektrodenabstand ist 7 cm, das Rohr hat einen Durchmesser von 1,5 cm. Zum Schutz gegen Temperaturverlust ist die Lampe in einen evakuierten Glaskörper eingeschmolzen. Das Caesium sitzt zunächst als Spiegel an der Wand, der beim Betrieb vollkommen verdampft. Mit dieser Lampe waren die Hauptlinien und der Satellit bei 1 μ gut zu erhalten. Die Hauptlinien zeigten auch hier Selbstumkehr, die bei kleiner Stromstärke schmäler, bei größerer Stromstärke breiter wurde. Es traten außerdem noch die Hauptlinien von Rubidium und Kalium als Verunreinigung auf. Alle Linien sind zwar wesentlich unschärfer, als bei der Glimmentladungsröhre, die 1 μ – Linien waren aber doch so gut definiert, daß man auch bei 16 mm Etalondistanz noch gute Interferenzen erhielt.

3. Wellenlängenbestimmung.

Zur ungefähren Wellenlängenbestimmung wurde das Spektrum zunächst mit einem Gitterautokollimationsapparat, mit Plangitter und Hohlspiegel, aufgenommen. Bei einer Brennweite des Spiegels von etwa 95 cm war die Dispersion etwa 18 AE. pro mm in erster Ordnung, also

etwa 9 AE. pro mm in zweiter Ordnung. Die Caesiumlinien wurden in erster Ordnung aufgenommen und dazu das Eisenspektrum zweiter Ordnung photographiert. Es wurde an die Eisennormalen zwischen 4859,757 und 5232,954 angeschlossen. Durch Zeichnen der Dispersionskurve konnten die durch die nichtlineare Abbildung des Gitters entstehenden Fehler berücksichtigt werden. Die Wellenlängen waren damit auf 1/10 AE. genau zu bestimmen. Die mit dem Gitter gefundenen Werte sind 10024,26 und 10123,51. Der Satellit war dabei natürlich nicht zu erhalten.

Zur genauen Wellenlängenbestimmung wurde ein PEROT-FABRY'sches Interferometer benutzt. Das Interferometer saß im parallelen Strahlengang hinter der Kollimatorlinse, wodurch Reflexionsverluste möglichst vermieden wurden.

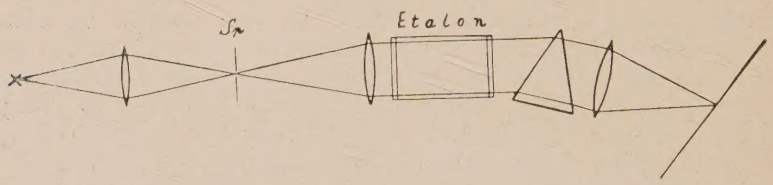


Bild 3.

Die Disperion dieses Apparates betrug bei 1 μ zwar nur 1000 AE. pro mm, war aber zur Trennung der Hauptlinien ausreichend. Zum Schutz gegen Temperaturschwankungen war der Apparat in einen mit Watte ausgekleideten Kasten gesetzt. Damit war die Temperatur während der Belichtungszeit von 10 Stunden auf $^1/_2{}^0$ konstant zu halten.

Für die endgültigen Aufnahmen wurde das Interferometer in dieser Anordnung und die Caesiumlampe benutzt. Die Hauptlinien und der Satellit waren bei einer Expositionszeit von 8 bis 10 Stunden gut zu erhalten.

Für die Aufnahmen wurden die Platten Agfa 1060 benutzt. Zur Uebersensibilisierung wurden die Platten in einem Bad von 1 Teil Ammoniak und je 10 Teilen Alkohol und destilliertem Wasser 3 Minuten gebadet. Dann wurden sie im Luftstrom eines Fön getrocknet. Es war aber dabei darauf zu achten, daß die Temperatur nicht über 18° C. betrug, da die Platten sonst stark schleierten. Um die bei den langen Expositionszeiten von 8 bis 10 Stunden auftretenden Aenderungen des Luftdruckes und der Temperatur berücksichtigen zu können, wurde zu Beginn und am Ende jeder Caesiumaufnahme das Neonspektrum aufgenommen. Als Normalen dienten bei diesen Versuchen Neonlinien.

Es wurden Etalondistanzen von 3 mm, 8 mm, 12 mm und 16 mm benutzt. Die Dicke der Etalons wurde zunächst mit einem Zeiss'schen Optimeter auf etwa 1 μ genau gemessen und dann unter Verwendung von 4 Neonnormalen genau ermittelt. Das interferometrische Meßverfahren war folgendes [2]): Für die Mitte des Ringzentrums gilt die Beziehung

$$2e = (m + \varepsilon)\,\lambda \qquad (1)$$

wobei $(m + \varepsilon)$ die Ordnungszahl des Zentrums ist. Der Bruchteil ε ist aus den gemessenen Ringradien zu bestimmen nach der Formel

$$\varepsilon = \frac{R_i^2}{(R_k^2 - R_i^2)/k-i} - i \qquad (2)$$

Bei gleicher Dicke gilt für verschiedene Wellenlängen

$$2e = (m_1 + \varepsilon_1)\,\lambda_1 = (m_2 + \varepsilon_2)\,\lambda_2 \qquad (3a)$$

Daraus erhält man durch Umformung

$$m_1 = m_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_1} + \varepsilon_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_1} - \varepsilon_1 \qquad (3b)$$

(2) Handbuch d. Astrophysik, Bd. 1, Kapitel 3. S 260 f.

Die Wellenlängen und die ε-Werte sind bekannt, die Ordnungszahlen kennt man ungefähr, da die Dicke mit dem Optimeter auf 1/1000 mm genau zu messen ist. Man kann dann leicht, nach Formel (3 b), die richtigen ganzzahligen Werte der Ordnungszahlen berechnen, indem man immer 2 Normalen zueinander in Beziehung setzt. Aus diesen so gefundenen Werten und den Normalwellenlängen läßt sich dann nach Formel (1) die genaue Etalondistanz berechnen. Sie ist so auf 1/100 000 mm genau bestimmt.

Die Platten wurden auf einem Zeiß'schen Komparator ausgemessen, bei dem man 1/1000 mm genau ablesen, und die 1/10 000 mm schätzen kann. Die durch die Schärfe der Interferenzen bedingte Einstellgenauigkeit war bei der Ausmessung der Ringe 3/1000 mm. Es waren die Durchmesser auf 6/1000 mm genau zu messen, die Radien also auf 3/1000. Die Quadrate der Radien sind dann, für einen Radius von 5 mm, welcher der größte gemessene Radius ist, auf 3/100 mm^2 genau, also die Differenzen der Quadrate der Radien auf 6/100 mm^2 genau. Die ε – Werte, damit auch die Ordnungszahlen sind dann, nach Formel (2), auf 1/100 bekannt. Die Wellenlängen werden berechnet nach der Formel

$$\lambda = \frac{2e}{m + \varepsilon} \qquad (1a)$$

Dabei sind die Ordnungszahlen auf 1/100 und die Etalondistanzen auf 1/100 000 mm genau bekannt. Dies sind die oberen Fehlergrenzen, sodaß sich demnach für die zu berechnenden Wellenlängen folgende größte Fehler ergeben. Bei 16 mm Etalondistanz ist der größte Fehler der zu berechnenden Wellenlänge 5/1000 AE., bei 12 mm und 8 mm ist er 1/100 AE. und bei 3 mm ist er 3/100 AE. Die schärfsten Interferenzen wurden mit 12 mm und 16 mm Distanz erzielt. Bei 16 mm Distanz hatte sich der Plattenabstand während der Exposition um 1/100 000 mm geändert, bei 12 mm um 2/100 000 bei 8 mm und 3 mm änderte sich aber der Plattenabstand um 5/100 000 mm. Um die durch Temperaturschwankungen hervorgerufenen Aenderungen des Plattenabstandes genau berücksichtigen zu

können, wäre es besser gewesen, das Neonspektrum als das Vergleichsspektrum mit den Normalen, dauernd mit zuphotographieren.

Bei der Berechnung der Wellenlängen wurde so verfahren, daß für die beiden Neonnormalen 6929466 und 7245,165 der genaue Plattenabstand berechnet wurde, und zwar für das vor und nach dem Caesium aufgenommene Neonspektrum. Man erhält so die Etalondistanzen zu Beginn und am Ende der Caesiumaufnahmen. Mit diesen Distanzen und den bekannten Ordnungszahlen wurde die gesuchte Wellenlänge berechnet. Die Abweichungen dieser Wellenlängenwerte waren bei 16 mm 3/1000 AE., bei 12 mm 1/100 AE., bei 8 mm 4/100 AE. Nimmt man an, daß der Plattenabstand sich während der Exposition kontinuierlich geändert hat, so kann man aus den entsprechenden Wellenlängen, immer auf eine Normale bezogen, das Mittel nehmen. Die Abweichungen der gemittelten Werte sind für 16 mm 2/1000 AE., für 12 mm 5/1000 AE., und für 8 mm 2/100 AE. Vergleicht man die so erhaltenen Werte für die verschiedenen Distanzen miteinander, so sind die Differenzen zwischen den für 12 mm und 16 mm berechneten Wellenlängen 1/100 AE. und die Differenzen dieser gegen die für 8 mm berechneten Werte 4/100 AE. Mittelt man die auf die beiden Neonnormalen bezogenen Werte, so sind die Differenzen zwischen den für 16 mm und 12 mm berechneten Werten 2/1000 AE. und die Differenzen gegen die Werte für 8 mm 4/100 AE.

Beispiel einer Wellenlängenberechnung.

Die mit dem Optimeter gemessene Distanz für 16 mm ist 15,9781 mm. Daraus und aus den Wellenlängen kann man ungefähr die Ordnungszahl berechnen. Die genauen Werte erhält man dann, indem an nach Formel (3 b) die Wellenlängen aufeinander bezieht. Mit diesen Werten der Ordnungszahlen und den Normalwellenlängen läßt sich nun nach Formel (1) der Plattenabstand berechnen.

$$5852{,}488 \cdot 54602{,}67 = 31{,}956147 \text{ mm}$$
$$6334{,}428 \cdot 50448{,}35 = 31{,}956144 \text{ mm}$$
$$6929{,}466 \cdot 46116{,}30 = 31{,}956133 \text{ mm}$$
$$7245{,}165 \cdot 44106{,}84 = 31{,}956140 \text{ mm}$$

5852,488 · 54602,68 = 31,956152 mm
6334,428 · 50448,36 = 31,956150 mm
6929,466 · 46116,31 = 31,956140 mm
7245,165 · 44106,85 = 31,956148 mm

Dies sind also die 2e-Werte zu Beginn und am Ende der Caesiumaufnahme. Daraus kann man nun nach Formel (1a) die Wellenlängen berechnen, bezogen auf die Neonnormalen, wie schon angegeben.

Satellit.

m = 31566,57	2e =	31,956133 mm	λ = 10123,410 AE.
		31,956140 mm	λ = 10123,412 AE.
		31,956140 mm	λ = 10123,412 AE.
		31,956148 mm	λ = 10123,415 AE.

Hauptlinie 10123.

m = 31565,97	2e =	31,956133 mm	λ = 10123,602 AE.
		31,956140 mm	λ = 10123,605 AE.
		31,956140 mm	λ = 10123,605 AE.
		31,956148 mm	λ = 10123,607 AE.

Hauptlinie 10024.

m = 31878,48	2e =	31,956133 mm	λ = 10024,359 AE.
		31,956140 mm	λ = 10024,361 AE.
		31,956140 mm	λ = 10024,361 AE.
		31,956148 mm	λ = 10024,364 AE.

Mittelt man diese Werte, so erhält man für die Wellenlängen bei 16 mm Etalondistanz:

Satellit	Hauptlinie 10123	Hauptlinie 10024
10123,412 AE.	10123,605 AE.	10024,361 AE.

Die Werte bei 12 mm sind:

10123,414 AE.	10123,604 AE.	10024,363 AE.

Die Werte für 8 mm weichen um 4/100 davon ab.

10123,44 AE. 10123,63 AE. 10024,40 AE.

Außer diesen Messungen wurden noch mit dem für die Untersuchungen an Atomstrahlen verwendeten Spektrographen großer Dispersion zwei Aufnahmen mit 10 mm und 16 mm Etalondistanz gemacht [3]). Dieser Apparat hat bei 1 μ eine Dispersion von etwa 100 AE. pro mm. Das Etalon war bei diesen Aufnahmen in einen Thermostaten eingebaut, sodaß die Temperatur auf 2/10 Grad konstant gehalten wurde. Bei Expositionszeiten von 8 bezw. 14 Std. waren die Hauptlinien und der Satellit gut zu erhalten. Als Normalspektrum wurde das Argonspektrum mit aufgenommen. Die Argonröhre wurde durch die Caesiumlampe hindurch auf den Spalt des Spektrographen abgebildet und das Argon wurde dauernd mitexponiert. So waren die Temperaturschwankungen mitberücksichtigt. Die so erhaltenen Aufnahmen waren sehr scharf und gut zu messen. Zur Berechnung der Wellenlängen wurde an die Argonnormale 8115,309 angeschlossen.

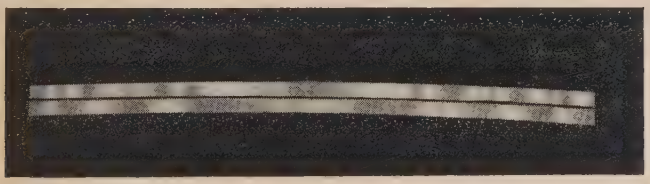


Bild 4.

Für die Caesiumwellenlängen ergeben sich, bezogen auf 8115,309 Argon, folgende Werte:

Für 16 mm Distanz.

Satellit.

$m = 31616{,}503$, $2e = 32{,}006697$ mm , $\lambda = 10123{,}4147$ AE.

(3) K. W. Meissner u. K. F. Luft, Annalen d. Physik, 28, S 667, 1937.

Hauptlinie 10123.

m = 31615,934 , 2e = 32,006697 mm , λ = 10123,5896 AE.

Hauptlinie 10024.

m = 31928,926 , 2e = 32,006697 mm , λ = 10024,3576 AE.

Die Werte für 10 mm Distanz sind:

Satellit.

m = 19751,658 , 2e = 19,995427 mm , λ = 10123,4170 AE.

Hauptlinie 10123.

m = 19751,307 , 2e = 19,995427 mm , λ = 10123,5969 AE.

Hauptlinie 10024.

m = 19946,844 , 2e = 19,995427 mm , λ = 10024,3562 AE.

Unter Berücksichtigung der Phasensprungkorrektion erhält man für die Wellenlängen folgende endgültigen Werte:

Satellit	Hauptlinie	Hauptlinie
10123,415	10123,597	10024,356

4. Die Termaufspaltung $\Delta\, 4\,^2F\,^{5/2,\,7/2}$

Unter Verwendung der zuletzt mitgeteilten Werte erhält man die in Tabelle 1 angeführten Wellenlängen- und Wellenzahlenwerte.

Tabelle 1.

Int.	λ Luft AE.	λ vak AE.	ν vak cm^{-1}	$\Delta\,\nu$ cm^{-1}
6 R	10123,597	10126,370	9875,207	0,177
1	10123,415	10126,188	9875,384	
				97,589
5 R	10024,356	10027,102	9972,973	

R bedeutet Umkehrung.

Die in der letzten Kolonne angeführten $\Delta\nu$ - Werte sind (siehe Bild 1) direkt die Aufspaltungen $\Delta\ 4\ ^2F\ ^{5/2,\ 7/2} = 0{,}177\ cm^{-1}$ und $\Delta\ 5\ ^2D\ ^{3/2,\ 5/2} = 97{,}589\ cm^{-1}$. Der letzte Wert stimmt mit dem von Meissner als Mittel aus drei Gliedern der Bergmannserie ermittelten Wert 97,590 cm^{-1} sehr gut überein.

Die Aufspaltung $\Delta\ 4\ ^2F\ ^{5/2,\ 7/2}$ ist wie theoretisch zu erwarten, größer als die der höheren F - Terme. Unter Benutzung der Ergebnisse von Meissner sind die Aufspaltungen aller F - Terme in Tabelle 2 zusammengestellt:

Tabelle 2.

m	1	5	6	7	8	9	10	
$\Delta\ ^2F$	0,176	0,147	0,102	0,069	0,044	0,025	0,007	cm^{-1}

Bezogen auf die von Meissner ermittelten Termwerte

$5\ ^2D\ ^{3/2} = 16907{,}210$
$5\ ^2D\ ^{5/2} = 16809{,}620$

erhält man für die Terme $4\ ^2F\ ^{5/2,\ 7/2}$ folgende Werte:

$5\ ^2D\ ^{3/2} = 16907{,}210\ cm^{-1}$
$9972{,}973\ cm^{-1}$

$4\ ^2F\ ^{5/2} = 6934{,}237\ cm^{-1}$

$5\ ^2D\ ^{5/2} = 16809{,}620\ cm^{-1}$
$9875{,}384\ cm^{-1}$

$4\ ^2F\ ^{5/2} = 6934{,}236\ cm^{-1}$

$5\ ^2D\ ^{5/2} = 16809{,}620\ cm^{-1}$
$9875{,}207\ cm^{-1}$

$4\ ^2F\ ^{7/2} = 6934{,}413\ cm^{-1}$

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 1934 bis Ende 1936 im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt ausgeführt. Herrn Professor Dr. K. W. Meissner möchte ich auch an dieser Stelle für sein reges Interesse und stete Förderung herzlich danken.

Lebenslauf.

Ich wurde am 22. August 1909 als Sohn des Reichsbahnoberinspektors Alfred Weinmann und dessen Ehefrau Bertha, geb. Scotti, in Frankfurt am Main geboren. Ostern 1928 legte ich an der Liebig-Oberrealschule zu Darmstadt die Reifeprüfung ab. An der Universität Frankfurt am Main hörte ich zunächst rechtswissenschaftliche Vorlesungen, entschloß mich aber dann, Naturwissenschaften zu studieren. Meine Fächer waren Experimentalphysik, theoretische Physik, angewandte Physik, Mathematik.

Walter Weinmann.